JP5-183189

### MANUFACTURE OF P-TYPE GALLIUM NITRIDE BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR

Patent number:

JP5183189

Publication date:

1993-07-23

Inventor:

NAKAMURA SHUJI; IWASA SHIGETO

Applicant:

NICHIA KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international:

H01L21/205; H01L21/324; H01L33/00

- european:

Application number:

JP19910357046 19911224

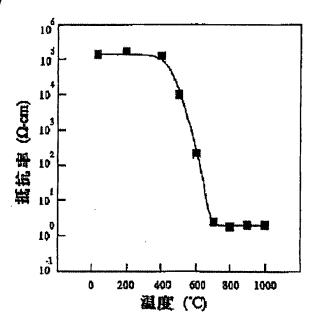
Priority number(s):

JP19910357046 19911224; JP19910321353 19911108

Report a data error here

#### Abstract of JP5183189

PURPOSE:To provide a method for manufacturing a p-type gaillum nitride based compound semiconductor, by which a gaillum nitride based compound semiconductor doped with a p-type impurity is made a p-type semiconductor having a low resistance and further, the value of the resistance is made uniform over the whole of its wafer independently of its film thickness and moreover, a light emitting element made of the compound semiconductor can have a double or single hetero-structure. CONSTITUTION:By a vapor growth method, a gallium nitride based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity is formed, and thereafter, its annealing is performed at a temperature not lower than 400 deg.C. However, it is more preferable that the annealing is performed in a pressurized atmosphere or performed by providing newly a cap layer on the gallium nitride based compound semiconductor.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

## 特開平5-183189

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>		織別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
H01L	33/00	В	8934-4M		
	21/205		7454-4M		
	21/324	С	8617-4M		

### 審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

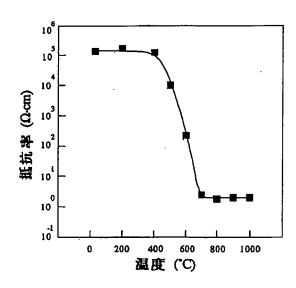
(21)出願番号	特顯平3-357046	(71)出願人	000226057 日亜化学工業株式会社
(22)出顧日	平成3年(1991)12月24日	(72)発明者	德島県阿南市上中町岡491番地100
(31)優先権主張番号 (32)優先日	特顧平3-321353 平 3 (1991)11月 8 日		徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化 学工業株式会社内
(33)優先權主張国	日本(JP)	(72)発明者	岩佐 成人 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化 学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 p型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

### (57)【要約】

【目的】 p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗なp型とし、さらに膜厚によらず抵抗値がウェハー全体に均一であり、発光索子をダブルヘテロ、シングルヘテロ構造可能な構造とできるp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法を提供する。

【構成】 気相成長法により、p型不純物をドープした 窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、400℃ 以上の温度でアニーリングを行う。但し、アニーリング は加圧下、または窒化ガリウム系化合物半導体の上に、 新たにキャップ層を設けて行うことがさらに好ましい。



10

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法により、p型不純物をドープ した窒化ガリウム系化合物半導体を形成した後、400 ℃以上の温度でアニーリングを行うことを特徴とするp 型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 前記アニーリングは、そのアニーリング 温度における窒化ガリウム系化合物半導体の分解圧以上 に加圧した窒素雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の p 型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方

【請求項3】 前記p型不純物をドープした窒化ガリウ ム系化合物半導体の上に、さらにキャップ層を形成する ことを特徴とする請求項1ないし2に記載のp型窒化ガ リウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記キャップ層はGaxAl1-xN(但し 0 ≦ x ≤ 1)、A 1 N、S i , N 、S i O, より選択され たいずれか一種の材料よりなることを特徴とする請求項 3 に記載の p 型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方 法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は紫外、青色発光レーザー ダイオード、紫外、青色発光ダイオード等の発光デバイ スに利用されるp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造 方法に係り、詳しくは、気相成長法によりp型不純物を ドープして形成した窒化ガリウム系化合物半導体層を低 抵抗なp型にする方法に関する。

[0002]

【従来の技術】青色発光素子は、II-VI族のZnSe、I V-IV族のSiC、III-V族のGaN等を用いて研究が進 められ、最近、その中でも窒化ガリウム系化合物半導体 [GaxAl<sub>1-x</sub>N(但し0≤x≤1)]が、常温で、比 較的優れた発光を示すことが発表され注目されている。 その窒化ガリウム系化合物半導体を有する骨色発光索子 は、基本的に、サファイアよりなる基板の上に一般式が GaxAl₁-xN(但し0≦X≦1)で表される窒化ガリ ウム系化合物半導体のエピタキシャル層が順にn型およ びi型、あるいはp型に積層された構造を有するもので ある。

【0003】窒化ガリウム系化合物半導体を積層する方 40 法として、有機金属化合物気相成長法(以下MOCVD 法という。)、分子線エピタキシー法(以下MBE法と いう。) 等の気相成長法がよく知られている。例えば、 MOCVD法を用いた方法について簡単に説明すると、 この方法は、サファイア基板を設置した反応容器内に反 応ガスとして有機金属化合物ガス(トリメチルガリウム (TMG)、トリメチルアルミニウム(TMA)、アン モニア等)を供給し、結晶成長温度をおよそ900℃~ 1100℃の高温に保持して、基板上に窒化ガリウム系

ガスを供給しながら窒化ガリウム系化合物半導体をn 型、i型、あるいはp型に積層する方法である。基板に はサファイアの他にSiC、Si等もあるが一般的には サファイアが用いられている。n型不純物としてはSi (但し、窒化ガリウム系化合物半導体の場合、n型不純 物をドープしなくとも n型になる性質がある。) が良く 知られており、p型不純物としてはZn、Cd、Be、 Mg、Ca、Ba等が挙げられるが、その中でもMg、 Znが最もよく知られている。

【0004】また、MOCVD法による窒化ガリウム系 化合物半導体の形成方法の一つとして、高温でサファイ ア基板上に直接窒化ガリウム系化合物半導体を成長させ ると、その表面状態、結晶性が著しく悪くなるため、高 温で成長を行う前に、まず600℃前後の低温でA1N よりなるバッファ層を形成し、続いてバッファ層の上 に、高温で成長を行うことにより、結晶性が格段に向上 することが明らかにされている(特開平2-22947 6号公報)。また、本発明者は特願平3-89840号 において、AINをバッファ層とする従来の方法より 20 も、GaNをバッファ層とする方が優れた結晶性の窒化

ガリウム系化合物半導体が積層できることを示した。 【0005】しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導

体を有する青色発光デバイスは未だ実用化には至ってい ない。なぜなら、窒化ガリウム系化合物半導体が低抵抗 なp型にできないため、ダブルヘテロ、シングルヘテロ 等の数々の構造の発光索子ができないからである。気相 成長法でp型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物 半導体を成長しても、得られた窒化ガリウム系化合物半 導体はp型とはならず、抵抗率が10°Ω·cm以上の高抵 30 抗な半絶縁材料、即ちi型となってしまうのが実状であ った。このため現在、骨色発光素子の構造は基板の上に バッファ層、n型層、その上にi型層を順に積層した、 いわゆるMIS構造のものしか知られていない。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】高抵抗なi型を低抵抗 化してp型に近づけるための手段として特開平2-25 7679号公報において、p型不純物としてMgをドー プレた高抵抗な i 型窒化ガリウム化合物半導体を最上層 に形成した後に、加速電圧6kV~30kVの電子線を その表面に照射することにより、表面から約0.5 µm の層を低抵抗化する技術が開示されている。しかしなが ら、この方法では電子線の侵入深さのみ、即ち極表面し か低抵抗化できず、また電子線を走査しながらウエハー 全体を照射しなければならないため面内均一に低抵抗化 できないという問題があった。

【0007】従って本発明の目的は、p型不純物をドー プした窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗なp型と し、さらに膜厚によらず抵抗値がウエハー全体に均一で あり、発光素子をダブルヘテロ、シングルヘテロ構造可 化合物半導体を成長させ、また必要に応じて他の不純物 50 能な構造とできるp型窒化ガリウム系化合物半導体の製 造方法を提供するものである。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】本発明のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法は、気相成長法により、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、400℃以上の温度でアニーリングを行うことを特徴とするものである。

【0009】アニーリング(Annealing:焼きなまし)はp型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、反応容器内で行ってもよいし、ウエハ 10一を反応容器から取り出してアニーリング専用の装置を用いて行ってもよい。アニーリング雰囲気は真空中、N、He、Ne、Ar等の不活性ガス、またはこれらの混合ガス雰囲気中で行い、最も好ましくは、アニーリング温度における窒化ガリウム系化合物半導体の分解圧以上で加圧した窒素雰囲気中で行う。なぜなら、窒素雰囲気として加圧することにより、アニーリング中に、窒化ガリウム系化合物半導体中のNが分解して出て行くのを防止する作用があるからである。

【0010】例えばGaNの場合、GaNの分解圧は8 00℃で約0.01気圧、1000℃で約1気圧、11 00℃で約10気圧程である。このため、窒化ガリウム 系化合物半導体を400℃以上でアニーリングする際、 多かれ少なかれ窒化ガリウム系化合物半導体の分解が発 生し、その結晶性が悪くなる傾向にある。従って前記の ように窒素で加圧することにより分解を防止できる。

【0011】アニーリング温度は400℃以上、好ましくは700℃以上で、1分以上保持、好ましくは10分以上保持して行う。1000℃以上で行っても、前記したように窒素で加圧することにより分解を防止すること 30ができ、後に述べるように、安定して、結晶性の優れたp型窒化ガリウム系化合物半導体が得られる。

【0012】また、アニーリング中の、窒化ガリウム系化合物半導体の分解を抑える手段として、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層の上にさらにキャップ層を形成させたのち、アニーリングを行ってもよい。キャップ層とは、即ち保護膜であって、それをp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体の上に形成した後、400℃以上でアニーリングすることによって、加圧下はいうまでもなく、減圧、常圧中におい40ても、窒化ガリウム系化合物半導体を分解させることなく低抵抗なp型とすることができる。

【0013】キャップ層を形成するには、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した。い、20気後、続いて反応容器内で形成してもよいし、また、ウェハーを反応容器から取り出し、他の結晶成長装置、例えばブラズマCVD装置等で形成してもよい。キャップ層の材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体の上に形成できる材料で、400℃以上で安定な材料であればどのようなものでもよく、好ましくはGaxAli→xN(但 50 ができる。

 $0.0 \le x \le 1$ )、 $Si_N$ 、 $Si_O$ 、を挙げることができ、アニーリング温度により材料の種類を適宜選択する。また、キャップ層の膜厚は通常 $0.01 \sim 5~\mu$  mの厚さで形成する。 $0.01~\mu$  mより薄いと保護膜としての効果が十分に得られず、また $5~\mu$  mよりも厚いと、アニーリング後、キャップ層をエッチングにより取り除き、p型窒化ガリウム系化合物半導体層を露出させるのに手間がかかるため、経済的ではない。

#### [0014]

【作用】図1は、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層がアニーリングによって低抵抗なp型に変わることを示す図である。これは、MOCVD法を用いて、サファイア基板上にまずGaNバッファ層を形成し、その上にp型不純物としてMgをドーブしながらGaN層を4μmの膜厚で形成した後、ウエハーを取り出し、温度を変化させて窒素雰囲気中でアニーリングを10分間行った後、ウエハーのホール測定を行い、抵抗率をアニーリング温度の関数としてブロットした図である。

【0015】 この図からわかるように、400℃を越えるあたりから急徹にMgをドープしたGaN層の抵抗率が減少し、700℃以上からはほぼ一定の低抵抗なp型特性を示し、アニーリングの効果が現れている。なお、アニーリングしないGaN層と700℃以上でアニーリングしたGaN層のホール測定結果は、アニーリング前のGaN層は抵抗率2×10°Q·cm、ホールキャリア濃度8×10°/cm²であったのに対し、アニーリング後のGaN層は抵抗率2Ω·cm、ホールキャリア濃度2×10°/cm²であった。また、この図はGaNについて示した図であるが、同じくp型不純物をドープしたGa、Al₁-xN(0≤x<1)においても同様の結果が得られることが確かめられた。

【0016】さらに、700℃でアニーリングした上記 4μmのGaN層をエッチングして2μmの厚さにし、 ホール測定を行った結果、ホールキャリア濃度2×10 <sup>17</sup>/cm<sup>2</sup>、抵抗率3Ω·cmであり、エッチング前とほぼ同一の値であった。即ちp型不純物をドープしたGaN層がアニーリングによって、深さ方向均一に全領域にわたって低抵抗なp型となっていた。

○【0017】また、図2は、同じくMOCVD法を用いて、サファイア基板上にGaNバッファ層とMgをドープした4μmのGaN層を形成したウエハーを用い、1000℃で窒素雰囲気中20分間のアニーリングを行い、20気圧の加圧下で行ったウエハー(a)と、大気圧で行ったウエハー(b)のp型GaN層にそれぞれHe‐Cdレーザーを励起光源として照射し、そのフォトルミネッセンス強度で結晶性を比較して示す図であり、そのフォトルミネッセンスの450nmにおける背色発光強度が強いほど、結晶性が優れていると評価することができる。

【0018】図2に示すように、1000°C以上の高温 でアニーリングを行った場合、GaN層が熱分解すると とにより、その結晶性が悪くなる傾向にあるが、加圧す ることにより熱分解を防止でき、優れた結晶性のp型G

aN層が得られる。

【0019】また、図3は、同じくサファイア基板上に GaNバッファ闇とMgをドープした4μmのGaN層 を形成したウエハー(c)と、さらにその上にキャップ 層としてA1N層を0.5μmの膜厚で成長させたウエ ハー(d)とを、今度は大気圧中において、1000 ℃、窒素雰囲気で20分間のアニーリングを行った後、 エッチングによりキャップ層を取り除いて露出させたp 型GaN層の結晶性を、同じくフォトルミネッセンス強 度で比較して示す図である。

【0020】図3に示すように、キャップ層を成長させ ずにアニーリングを行ったp型GaN層(c)は髙温で のアニーリングになるとp型GaN層の分解が進むた め、450 nmでの発光強度は弱くなってしまう。しか し、キャップ層(この場合AIN)を成長させることに より、キャッブ層のAINは分解するがp型GaN層は 20 いてキャップ層としてGaN層を0.5μmの膜厚で成 分解しないため、発光強度は依然強いままである。

【0021】アニーリングにより低抵抗なp型窒化ガリ ウム系化合物半導体が得られる理由は以下のとおりであ ると推察される。

【0022】即ち、窒化ガリウム系化合物半導体層の成 長において、N源として、一般にNH,が用いられてお り、成長中にこのNH、が分解して原子状水素ができる と考えられる。この原子状水素がアクセプター不純物と してドープされたMg、Zn等と結合することにより、 Mg、Zn等のp型不純物がアクセプターとして働くの 30 を妨げていると考えられる。このため、反応後の p型不 純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体は高抵抗 を示す。

【0023】ところが、成長後アニーリングを行うこと により、Mg-H、Zn-H等の形で結合している水素 が熱的に解離されて、p型不純物をドープした窒化ガリ ウム系化合物半導体層から出て行き、正常にp型不純物 がアクセプターとして働くようになるため、低抵抗なり 型窒化ガリウム系化合物半導体が得られるのである。従 を含むガスを使用することは好ましくない。また、キャ ップ層においても、水素原子を含む材料を使用すること は以上の理由で好ましくない。

[0024]

【実施例】以下実施例で本発明を詳述する。

[実施例1]まず良く洗浄したサファイア基板を反応容 器内のサセプターに設置する。容器内を真空排気した 後、水素ガスを流しながら基板を1050℃で、20分 間加熱し、表面の酸化物を除去する。その後、温度を5 10℃にまで冷却し、510℃においてGa源としてT 50 でアニーリングを行ったものと比較して、約20倍も強

MGガスを27×10<sup>-1</sup>モル/分、N源としてアンモニ アガスを4.0リットル/分、キャリアガスとして水素 ガスを2. 0リットル/分で流しながら、GaNバッフ ァ層を200オングストロームの膜厚で成長させる。 【0025】次にTMGガスのみを止めて温度を103 O℃まで上昇させた後、再びTMGガスを54×10<sup>-1</sup> モル/分、新たにCp,Mg (シクロペンタジエニルマ グネシウム) ガスを3.6×10-\*モル/分で流しなが ら60分間成長させて、MgをドープしたGaN層を4 10 μmの膜厚で成長させる。

【0026】冷却後、以上を成長させたウエハーを反応 容器から取り出し、アニーリング装置に入れ、常圧、窒 **業雰囲気中で800℃で20分間保持してアニーリング** を行った。

【0027】アニーリングして得られたp型GaN層の ホール測定を行った結果、抵抗率2Q·cm、ホールキャ リア濃度2×1011/cmlと優れたp型特性を示した。 【0028】[実施例2]実施例1において、Mgドー プGaN層を成長させた後、Cp,Mgガスを止め、続 長させる。

【0029】実施例1と同様にアニーリング装置におい て、常圧下、窒素とアルゴンの混合ガス雰囲気中、80 0℃で20分間アニーリングを行う。その後、ドライエ ッチングにより、表面から 0. 5 μ m の層を取り除き、 キャップ層を除去してp型GaN層を露出させ、同様に ホール測定を行った結果、抵抗率2Ω·cm、キャリア濃 度1. 5×101/cm2と優れたp型特性を示した。な おフォトルミネッセンスの450nmの青色発光強度 は、実施例1と比較して約4倍強かった。

【0030】[実施例3]実施例1において、Mgドー プGaN層を成長させた後、ウエハーを反応容器から取 り出し、アニーリング装置において、20気圧、窒素雰 囲気中、800℃で20分間アニーリングを行う。ホー ル測定を行った結果、抵抗率2Ω·cm、キャリア濃度 2. 0×10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>と優れたp型特性を示し、フォト ルミネッセンスの450nmの発光強度は、実施例1に 比較して約4倍強かった。

【0031】[実施例4]実施例1において、Mgドー って、アニーリング雰囲気中にNH,、H,等の水素原子 40 ブGaN層を成長させた後、ウエハーを反応容器から取 り出し、ブラズマCVD装置を用い、その上にキャップ 層として $SiO_1$ 層を $0.5\mu m$ の膜厚で形成する。 【0032】アニーリング装置において、窒素雰囲気、 大気圧中、1000℃で20分間アニーリングを行う。 その後、フッ酸でSiO,キャップ層を取り除き、p型 GaN層を露出させ、同様にホール測定を行った結果、 抵抗率2Ω·cm、キャリア濃度2.0×1011/cm2と優 れたp型特性を示した。またフォトルミネッセンスの4 50nmの発光強度は、キャップ層を形成せず同一条件

【0033】 [実施例5] 実施例 1 において、Mgドー プGaN層を成長させた後、引き続き、Cp.Mgガス を止め、新たにTMAガスを6×10-プモル/分とSi H. (モノシラン) ガスを2. 2×10<sup>-10</sup>モル/分を2 0分間流して、Siがドープされたn型Ga.,Al., N層を0.8 µmの厚さで成長させる。

【0034】TMGガス、TMAガス、SiH₄ガスを 止め、水素ガスとアンモニアガスを流しながら、室温ま で冷却した後、ウエハーを取りだして、アニーリング装 10 昇させ、反応容器内で20分間保持してアニーリングを 置に入れ、窒素雰囲気中で700℃で20分間保持して アニーリングを行う。

【0035】このようにしてサファイア基板上に p型G aN層とn型Ga。,Al。、、N層が順に積層されたシン グルヘテロ構造の素子ができた。この素子の窒化ガリウ ム系化合物半導体層を、常法に従いn型Ga。。Al。」 N層の一部をエッチングしてp型GaN層の一部を露出 させ、それぞれの層にオーミック電極をつけた後、ダイ シングソーでチップ状にカットした。チップ上に露出し たn型層およびp型層から電極を取りだし、その後モー 20 ルドして青色発光ダイオードを作製した。この発光ダイ オードの特性は順方向電流20mA、順方向電圧5Vで 発光出力90μΨの骨色発光を示し、ピーク波長は43 0 n mであった。この発光出力は骨色発光ダイオードの 出力としては過去に報告されたことがない高い値であ

【0036】一方、アニーリングをせず、同様のシング ルヘテロ構造を有する発光ダイオードを製作したとこ ろ、この発光ダイオードは順方向電流20mAにおい て、順方向電圧は60 V近くもあり、しかも発光は微か 30 には黄色っぽく光るのみで、すぐに壊れてしまい発光出 力は測定不能であった。

【0037】 [実施例6] 実施例1と同様にしてサファ イア基板の上にGaNバッファ層を200オングストロ ームの膜厚で形成する。

【0038】次にTMGガスのみを止め、温度を103 0℃にまで上昇させた後、再びTMGガスを54×10 - 『モル/分と、新たにSiH。(モノシラン) ガスを 2. 2×10<sup>-10</sup> モル/分で流しながら60分間成長さ せて、Siがドープされたn型GaN層を4μmの膜厚 40

【0039】続いてSiH。ガスを止め、Cp,Mgガス を3.6×10-6モル/分で流しながら30分間成長さ せて、MgドープGaN層を2. 0μmの厚さで成長さ

で成長する。

【0040】TMGガス、Cp,Mgガスを止め、水紫 ガスとアンモニアガスを流しながら、室温まで冷却した 後、反応容器内に流れるガスを窒素ガスに置換し、窒素 ガスを流しながら反応容器内の温度を1000℃まで上 行う。

【0041】 このようにして得られた素子を実施例4と 同様にして発光ダイオードにして発光させたところ43 0 n m付近に発光ピークを持つ背色発光を示し、発光出 力は20mAで50μWであり、順方向電圧は同じく2 OmAで4Vであった。またアニーリングを行わず同様 の構造の素子を作製し発光ダイオードとしたところ、2 OmAにおいてわずかに黄色に発光し、すぐにダイオー ドが壊れてしまった。

[0042]

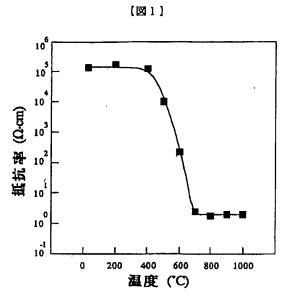
【発明の効果】以上述べたように本発明の製造方法によ ると、従来p型不純物をドープしても低抵抗なp型とな らなかった窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗なp型 とすることができるため、数々の構造の素子を製造する ことができる。さらに、従来の電子線照射による方法で は最上層の極表面しか低抵抗化できなかったが、本発明 ではアニーリングによってp型不純物がドープされた窒 化ガリウム系化合物半導体層を全体をp型化できるた め、面内均一にしかも深さ方向均一にp型化でき、しか もどこの層にでもp型層を形成できる。また厚膜の層を 形成することができるため、髙輝度な青色発光素子を得 ることができる。

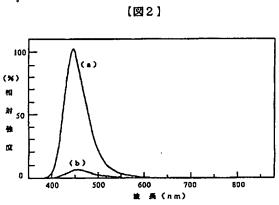
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例によるアニーリング温度 と、抵抗率の関係を示す図。

【図2】 本発明の一実施例によるp型GaN層の結晶 性をフォトルミネッセンス強度で比較して示す図。

【図3】本発明の一実施例によるp型GaN層の結晶性 をフォトルミネッセンス強度で比較して示す図。





[図3]

